

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-44640

(P 2000-44640A)

(43) 公開日 平成12年2月15日(2000. 2. 15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F	291/06	C 0 8 F 291/06	2H025
C 0 4 B	35/64	290/12	4J002
C 0 8 F	290/12	291/10	4J026
	291/10	C 0 8 K 3/00	4J027
C 0 8 K	3/00	C 0 8 L 51/00	
審査請求 未請求 請求項の数 1 0 O L		(全 1 0 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-214307

(22) 出願日 平成10年7月29日(1998. 7. 29)

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72) 発明者 奥村 浩也

大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武

田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(72) 発明者 白木 寛之

大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武

田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(74) 代理人 100090686

弁理士 鉄田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック成形用感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 セラミック成形品に微細加工を施すことが可能なセラミック成形用感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 酸価10～200mg KOH/gを有する酸性基含有高分子結合剤、光重合性化合物、および光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物を、セラミック粉粒体と混合し予備成形体を形成し、この予備成形体をパターン露光して現像し、焼成することにより、微細加工が施されたセラミック成形体を得る。高分子結合剤は、(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸との共重合体であってもよく、側鎖に不飽和2重結合を有していてもよい。光重合性化合物は、2以上の重合性基を有する単量体を含有していてもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸性基を有する高分子結合剤、光重合性化合物、および光重合開始剤を含有するセラミック成形用感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 高分子結合剤が、(メタ)アクリル酸とカルボキシル基含有単量体との共重合体である請求項 1 記載のセラミック成形用感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 高分子結合剤が、(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸との共重合体である請求項 1 記載のセラミック成形用感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 高分子結合剤が、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと(メタ)アクリル酸とエポキシ又はグリシジル基含有単量体との共重合体である請求項 1 記載のセラミック成形用感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 高分子結合剤が、不飽和 2 重結合を側鎖に有する請求項 1 記載のセラミック成形用感光性樹脂組成物。

【請求項 6】 高分子結合剤が、酸価 10～200 mg KOH/g を有する請求項 1 記載のセラミック成形用感光性樹脂組成物。

【請求項 7】 光重合性化合物が、2 以上の重合性基を有する単量体を含む請求項 1 記載のセラミック成形用感光性樹脂組成物。

【請求項 8】 酸性基を有する高分子結合剤 100 重量部に対して、光重合性化合物 10～300 重量部を含有し、光重合性化合物 100 重量部に対して、光重合開始剤 0.1～20 重量部を含有する請求項 1 記載のセラミック成形用感光性樹脂組成物。

【請求項 9】 酸性基を有する高分子結合剤と、光重合性化合物と、光重合開始剤とを混合するセラミック成形用感光性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】 セラミックス粉粒体と請求項 1 記載の感光性樹脂組成物との混合物で形成された予備成形体をパターン露光して現像し、焼成するセラミック成形体の加工方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光硬化可能であり、かつセラミックス成形用バインダーとして有用な感光性樹脂組成物およびその製造方法、ならびに前記感光性樹脂組成物を用いたセラミック成形体の加工方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルミナ基板などのテープ状セラミックス焼結体を製造する場合、バインダーの水溶液又は有機溶媒溶液に、セラミックス微粉末を混合し、混練、分散、脱泡などの操作の後、ドクターブレードなどを使用して一旦生シート（グリーンシート）を得た後、焼成する方法が採用されている。

【0003】近年、セラミック成形品に微細構造を形成

する要望が強いものの、上記バインダーを用いると、一旦セラミックを形成した後、セラミックを加工により微細構造を形成する必要がある。そのため、多大な労力を必要とし、微細模様などを効率よく形成することができない。特開平 5-97504 号公報には、(メタ)アクリル系単量体の親水性ポリマーと、グルカンなどの天然起源のポリサッカライドとを含有するセラミックシート成形用バインダーが開示されている。特許第 2750932 号公報には、カルボキシル基含有モノマー及び／又はスルホン酸基含有モノマーと、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと、ポリオキシエチレンアルキルエーテル又はフェニルエーテル基を有する(メタ)アクリレートとを、アゾ系重合開始剤により水性溶媒中で重合することにより、セラミック成形用バインダーを製造することが提案されている。しかし、この方法で得られたバインダーを用いても、上記と同様に、セラミック成形品を効率よくしかも高い精度で微細加工することが困難である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、セラミック成形品を効率よくしかも高精度に微細加工するのに有用なセラミック成形用感光性樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0005】本発明の他の目的は、露光及び現像により有効かつ効率よくセラミック成形品を微細加工できるセラミック成形用感光性樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0006】本発明のさらに他の目的は、セラミック成形品を微細加工する方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、酸性基を有する高分子結合剤と、重合性不飽和化合物（エチレン系不飽和結合を有する単量体やオリゴマーなど）と、光重合開始剤とを組合せた感光性樹脂組成物をセラミックス粉粒体のバインダーとして用いると、高い感光性および現像性によりセラミック成形体に微細パターンを効率よく形成できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明のセラミック成形用感光性樹脂組成物は、酸性基を有する高分子結合剤、光重合性化合物、および光重合開始剤を含有している。高分子結合剤は、(メタ)アクリル酸エステルとカルボキシル基含有単量体との共重合体、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと(メタ)アクリル酸との共重合体であってもよい。また、高分子結合剤は、さらにエポキシ又はグリシジル基含有単量体との共重合体であってもよく、不飽和 2 重結合を側鎖に有していてもよい。高分子結合剤の酸価は、10～200 mg KOH/g 程度である。さらに、光重合性化合物は、2 以上の重合性基を有する単量体を含んでいてもよい。

【0009】本発明には、前記酸性基を有する高分子結合剤と、光重合性化合物と、光重合開始剤とを混合するセラミック成形用感光性樹脂組成物の製造方法も含まれる。さらに、本発明には、セラミックス粉粒体と前記感光性樹脂組成物との混合物で形成された予備成形体をパターン露光して現像し、焼成するセラミック成形体の加工方法も含まれる。

【0010】なお、本明細書において、アクリル系単量体およびメタクリル系単量体を（メタ）アクリル系単量体として総称する。また、「酸性基」とは遊離の酸性基のみならず「塩」も含む意味に用いる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】高分子結合剤は、酸性基（カルボキシル基、スルホン酸基、酸無水物基など）を有する限り特に制限されず、種々の重合体、例えば、酢酸ビニル系重合体、アクリル系重合体、スチレン系重合体、オレフィン系重合体、ポリエステル系重合体などであってもよい。好ましい高分子結合剤は、ビニル単量体と酸性基を有するビニル単量体との共重合体、特にアクリル系重合体で形成できる。

【0012】ビニル単量体としては、カルボン酸ビニルエステル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど）、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル（（メタ）アクリル酸エステル、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートなどの炭素数1~20程度のアシル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル；グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルなどのエポキシ基又はグリシジル基含有（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリオキシテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのシクロアルキル（メタ）アクリレート；フェニル（メタ）アクリレートなどのアリール（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレートなどのアラルキル（メタ）アクリレート；フェノキシ（メタ）アクリレートなどのアリールオキシ（メタ）アクリレート；メトキシメチル（メタ）アクリレー

ト、エトキシメチル（メタ）アクリレート、ブトキシメチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシブチル（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリルアミド又はその誘導体（（メタ）アクリルアミド、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、*N*-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミドなど）、芳香族ビニル単量体（スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなど）、シアン化ビニル（アクリロニトリルなど）などが例示できる。これらのビニル単量体は単独で又は二種以上組合せて使用できる。

【0013】好ましいビニル単量体は、少なくとも（メタ）アクリル酸アルキルエステル、特に（メタ）アクリル酸 $C_{1-10}$ アルキルエステル（中でも（メタ）アクリル酸 $C_{1-8}$ アルキルエステル）を含む場合、または（メタ）アクリル酸アラルキルエステル（特に（メタ）アクリル酸アリーール- $C_{1-4}$ アルキルエステル、中でも（メタ）アクリル酸ベンジルエステル若しくは（メタ）アクリル酸フェネチルエステル）を含む場合が多い。さらに、エポキシ基、ヒドロキシル基などの反応性基を有するビニル単量体を含む単量体も好ましい。

【0014】酸性基を有するビニル単量体としては、カルボキシル基含有単量体（（メタ）アクリル酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの多価カルボン酸又はその酸無水物、マレイン酸モノアルキルエステル（マレイン酸モノイソプロピルエステルなど）などの重合性多価カルボン酸モノアルキルエステル、（メタ）アクリル酸ダイマー、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸などの多価カルボン酸とヒドロキシル基含有重合性単量体とのエステルなど）、スルホン酸基含有単量体（ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、 $\alpha$ -メチルスチレンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸など）などが例示できる。これらの酸性基含有単量体は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。好ましい単量体には、（メタ）アクリル酸が含まれる。

【0015】好ましい酸性基を有する高分子結合剤には、（メタ）アクリル酸エステル（特に（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アラルキルエステルなど）と、カルボキシル基含有単量体（特に（メタ）アクリル酸など）との共重合体、（メタ）アクリル酸エステルと、カルボキシル基含有単量体と、反応性基含有単量体（特にエポキシ又はグリシジル基含有単量体、ヒドロキシル基含有単量体など）の共重合体などが含まれる。このような共重合体は、慣用の方法で単量体を重合することにより調製できる。例えば、前記単量

体を、重合開始剤（例えば、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、過酸化ベンゾイルなどの過酸化化合物など）を用い、必要により溶媒の存在下、温度 50～120℃（好ましくは 60～100℃）程度で適当な時間（例えば、0.5～12 時間程度）反応させることにより得ることができる。重合は、通常、溶液重合法が利用されるが、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法などを採用してもよい。

【0016】高分子結合剤は、架橋効率を高めるため、主鎖又は側鎖に重合性不飽和結合（特に不飽和 2 重結合）を有するのが有効である。特に高分子結合剤は、側鎖に重合性不飽和結合（特に（メタ）アクリロイル基）を有するのが好ましい。重合性不飽和結合を有する高分子結合剤は、種々の方法、例えば、特開昭 10-87725 号公報に開示されている方法、すなわち前記ビニル単量体と酸性基含有単量体（例えば、カルボキシ基含有単量体）との共重合体と、この共重合体の前記酸性基に対して反応性を有する重合性化合物（例えば、前記エポキシ又はグリシジル基含有単量体）との付加反応により得ることができる。この付加反応は、慣用の方法、例えば、適当な触媒（トリフェニルホスフィンなど）および重合禁止剤（ヒドロキノンなど）の存在下、60～150℃、好ましくは 80～140℃程度の温度で適当な時間（0.5～15 時間程度）反応させることにより行うことができる。また、反応性基を有する単量体（例えば、ヒドロキシ基やヒドロキシメチル基含有単量体；酸無水物基含有単量体など）を用いた共重合体と、反応性基に対して反応性を有する重合性単量体（例えば、酸無水物基含有単量体、遊離のイソシアネート基を有する単量体、カルボキシ基含有単量体；ヒドロキシ

【0017】高分子結合剤の分子量とその分布は、セラミックス粉粒体の分散性などを損なわない限り特に制限されないが、粘度およびハンドリング性などの観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量  $M_w$ （ポリスチレン換算）5,000～300,000、好ましくは 6,000～100,000 程度の範囲から選択でき、通常、10,000～100,000 程度である。

【0018】高分子結合剤の酸価は、セラミックス粉粒体の分散性などを損なわない範囲で選択でき、例えば、10～200 mg KOH/g、好ましくは 30～180 mg KOH/g 程度である。なお、酸価は、前記酸性基含有ビニル単量体の含有量により容易に調整することができる。酸性基含有ビニル単量体の使用量は、全単量体に対して 1～50 重量%、好ましくは 3～40 重量%程度である。

【0019】なお、高分子結合剤において酸性基の一部又は全部は塩を形成していてもよい。塩としては、例えば、有機塩基との塩（メチルアミン、ジメチルアミン、

エチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどのアルキルアミン類、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノプロパノールなどのアルカノールアミン類、モルホリン、ピリジンなどの複素環式アミン類など）、無機塩基（アンモニア、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属など）などが例示できる。塩基としては、通常、有機塩基又はアンモニアが利用される。

【0020】高分子結合剤の使用量は、固形分換算で、感光性樹脂組成物（高分子結合剤、光重合性化合物及び光重合開始剤の合計量）中、例えば、10～85 重量%、好ましくは 20～80 重量%、さらに好ましくは 30～75 重量%程度であり、通常、40～70 重量%程度である。

【0021】光重合性化合物には、重合性不飽和結合を有し、室温（15～30℃程度）で液体または固体の種々の化合物（エチレン性不飽和化合物）が含まれ、モノマー、オリゴマーのいずれであってもよい。このような光重合性化合物には、例えば、単官能性化合物、二官能性化合物および多官能性化合物が含まれる。

【0022】単官能性化合物（単官能重合性希釈剤）には、例えば、アルキル（メタ）アクリレート〔例えば、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートなど〕、シクロアルキル（メタ）アクリレート〔例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなど〕、アラルキル（メタ）アクリレート〔例えば、ベンジル（メタ）アクリレートなど〕、架橋脂環式炭化水素基を有するジ（メタ）アクリレート〔例えば、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエン（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシアルキル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニルオキシエチル（メタ）アクリレートなど〕、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート〔例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシシー 1, 3-ジ（メタ）アクリロイルオキシプロパン、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなど〕、ポリε-カプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕アシッドフォスフェートなど〕、複素環式エチレン性不飽和化合物〔例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニル複素環化合物、モルホリン（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル

(メタ) アクリレートなどの複素環式(メタ) アクリレートなど]、N-ビニルアセトアミド、ジアルキルアミノエチル(メタ) アクリレート、N, N'-ジメチルアクリルアミド、アルコキシ(ポリ) アルキレングリコール(メタ) アクリレート[例えば、メトキシエチレングリコール(メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレートなど]、アルキルフェノキシエチル(メタ) アクリレート[例えば、ノニルフェノキシエチル(メタ) アクリレートなど]、フェノキシ(ポリ) アルキレングリコール(メタ) アクリレート[例えば、フェノキシエチル(メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレートなど]などが含まれる。

【0023】二官能性化合物(2官能重合性希釈剤)には、例えば、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートのジ(メタ) アクリレート、(ポリオキシ) アルキレングリコールジ(メタ) アクリレート[例えば、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、ペンタンジオールジ(メタ) アクリレートなど]、グリセリンジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコール(メタ) アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど)付加物のジ(メタ) アクリレート[例えば、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンのジ(メタ) アクリレートなど]、架橋脂環式炭化水素基を有するジ(メタ) アクリレート[例えば、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエンジ(メタ) アクリレートなど]、2官能エポキシ樹脂の(メタ) アクリル酸付加物[例えば、2, 2-ビス(グリシジルオキシフェニル)プロパンの(メタ) アクリル酸付加物など]などが含まれる。

【0024】多官能性化合物(多官能重合性希釈剤)としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ) アクリレート、テトラメチロールプロパントトラ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ

(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ) アクリレート、トリス(アクリロイルオキシ)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリ(メタ) アクリレート、トリス(ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートのトリ(メタ) アクリレート、トリアリルトリメリット酸、トリアリルイソシアヌレートなどが例示できる。

【0025】これらの光重合性化合物は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。光重合性化合物は2以上の重合性基を有する単量体又はオリゴマー(2官能乃至多官能重合性化合物)、特に3以上の重合性基を有する単量体又はオリゴマー(3官能乃至多官能重合性化合物)を含むのが好ましい。

【0026】光重合性化合物の使用量は、前記高分子結合剤の分子量などに応じて光重合性を損なわない範囲で選択でき、例えば、前記高分子結合剤100重量部に対して、10~300重量部、好ましくは20~200重量部、さらに好ましくは30~150重量部(例えば、30~100重量部)程度の範囲から選択できる。感光性樹脂組成物中の光重合性化合物の含有量は、固形分換算で、例えば、10~70重量%、好ましくは15~60重量%、さらに好ましくは20~60重量%程度である。

【0027】光重合開始剤としては、慣用の化合物の全てが使用可能である。光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン又はその誘導体[例えば、ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4, 4'-メトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトンなどのビス(4-ジアルキルアミノフェニル)ケトンなど]、アントラキノン又はその誘導体(アントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、t-ブチルアントラキノンなど)、ベンゾイン又はその誘導体[ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテルなど]、チオキサントンおよびチオキサントン誘導体(2-クロロチオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントンなど)、アルキルフェニルケトン又はその誘導体[例えば、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノンジエチルケタール、アルコキシアセトフェノンなどのアセトフェノン又はその誘導体、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-1-[4

ー(メチルチオ)フェニル]ー2ーモルフォリノー1ープロパノンなどのプロピオフェノン又はその誘導体など]、ベンジル又はその誘導体[例えば、ベンジル、ベンジルメチルケタールなど]、1ーヒドロキシーシクロヘキシルーフェニルケトン、2, 4, 6, ー(トリハロメチル)トリアジン、2ー(オークロロフェニル)ー4, 5ージフェニルイミダゾリル二量体、アクリジン誘導体[9ーフェニルアクリジン、1, 7ービス(9ーアクリニル)ヘプタン、1, 5ービス(9ーアクリニル)ペンタン、1, 3ービス(9ーアクリニル)プロパンなど]、ベンジルジメチルケタール、ホスフィンオキサイド類[トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6ージメトキシベンゾイル)ー2, 4, 4ートリメチルペンチルホスフィンオキシド、2, 4, 6ートリメチルフェニルホスフィンオキシドなど]、トリプロモメチルフェニルスルホン、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー(モノホリノフェニル)ーブタンー1ーオン、2ーメチルー1ー[4ー(メチルチオ)フェニル]ー2ーモルホリノプロパンー1などが挙げられる。これらの光重合開始剤は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

【0028】光重合開始剤の使用量は、光重合性化合物100重量部に対して、0.1~100重量部、好ましくは0.5~80重量部、さらに好ましくは1~60重量部程度の範囲から適当に選択できる。感光性樹脂組成物中の光重合開始剤の含有量は、固形分換算で、例えば、0.1~40重量%、好ましくは0.5~30重量%、さらに好ましくは1~15重量%程度である。

【0029】本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、光開始剤による光重合反応を促進するため、種々の光重合促進剤、例えば、第3級アミン類(トリメチルアミン、トリエタノールアミンなど)、ジアルキルアミノ安息香酸またはその誘導体(例えば、4ージメチルアミノ安息香酸、4ージメチルアミノ安息香酸エステルなど)、ホスフィン系光重合促進剤(トリフェニルホスフィンなどのアリールホスフィン、トリアルキルホスフィンなどのホスフィン系化合物)などを添加してもよい。これらの重合促進剤は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。重合促進剤の添加量は、例えば、光重合性化合物100重量部に対して0.01~10重量部程度の範囲から選択できる。

【0030】本発明の感光性樹脂組成物は溶媒を含有していてもよい。溶媒としては、水、アルコール類(脂肪族アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなど)、脂環族アルコール(シクロヘキサノールなど)、セロソルブ類(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類)、アルキレングリコール類(エチレングリコール、プロピレングリコールなど)、ポリオキシアルキレングリコー

ル類(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど)、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類(ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなど)、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル類(トリエチレングリコールモノメチルエーテルなど)、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類(プロピレングリコールモノメチルエーテルなど)、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類(ジプロピレングリコールモノエチルエーテルなど)など]、エステル類(酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなど)、酢酸エステル類[エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類(セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなど)、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類(ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテートなど)、プロピレングリコールモノアルキルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類など]、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類(メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトールなど)、トリエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、エーテル類(1, 4ージオキサン、テトラヒドロフランなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ブチロラクトンなど)、炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、テトラリンなどの脂環族炭化水素類、ヘキサン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類)、石油系溶剤(石油エーテル、石油ナフサ、水素添加石油ナフサ、ソルベントナフサなど)、アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)、メチルピロリドンなどが例示できる。これらの溶媒は混合溶媒として用いてもよい。

【0031】溶媒の使用量は特に制限されず、セラミックス粉粒体の分散性、粘度などに応じて適当に選択できる。

【0032】本発明の感光性樹脂組成物は、種々の添加剤、例えば、安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤など)、可塑剤、分散剤、界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤などを含有していてもよい。

【0033】本発明の感光性樹脂組成物は、酸性基を有する高分子結合剤と、光重合性化合物と、光重合開始剤とを混合することにより調製でき、セラミック成形用バインダーとして有用である。すなわち、前記感光性樹脂組成物をセラミックス粉粒体のバインダーとして用いると、露光及び現像によりセラミック成形品に所定のパターンを高い精度で形成できる。本発明の方法では、セラ



ミックス粉粒体と前記感光性樹脂組成物との混合物を用いて予備成形体を形成した後、パターン露光して現像し、焼成することにより所定のパターンが形成されたセラミック成形体を得ることができる。

【0034】セラミックス粉粒体としては、例えば、酸化物系セラミック（アルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、酸化チタン（チタニア）、酸化スズ、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛、PLZT、フェライト-マンガンなどの酸化物又は複合酸化物系セラミックス）、非酸化物系セラミック（炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタンなどの無機炭化物、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化チタンなどの無機窒化物、ホウ化チタンなどの無機ホウ化物、サイアロンなど）などが例示できる。セラミックス粉粒体には、天然又は合成鉱物（カオリン、カオリナイト、ベントナイト、ゼオライト、タルク、セピオライト、合成粘土、ヒドロキシアパタイトなど）、炭素粉末（カーボンブラック、黒鉛粉体など）、磁性粉体、超伝導材料粉体なども含まれる。セラミックス粉粒体は、セラミック成形体の用途に応じて、単独で又は二種以上組合せて使用できる。セラミックス粉粒体は、界面活性剤、シランカップリング剤などの処理剤で予め表面処理されていてもよい。

【0035】セラミックス粉粒体の粒子径は特に制限されず、例えば、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ （例えば、 $0.4 \sim 10 \mu\text{m}$ ）程度である。

【0036】セラミックス粉粒体と感光性樹脂組成物との割合は、成形性や光硬化性などを損なわない範囲で適当に選択でき、例えば、セラミックス粉粒体100重量部に対して、固形分換算（高分子結合剤、光重合性化合物および光重合開始剤の総量）で、感光性樹脂組成物（バインダー）3～100重量部（例えば、3～80重量部）、好ましくは5～80重量部（例えば、5～60重量部）程度の範囲から選択でき、通常、3～50重量部程度である。セラミックス粉粒体100重量部に対する高分子結合剤の割合は、例えば、1～50重量部、好ましくは2～40重量部、さらに好ましくは2～30重量部程度である。

【0037】セラミックス粉粒体と感光性樹脂組成物との混合物（セラミックススラリーなどの分散体）は、慣用の混合分散機、例えば、ボールミル、サンドミル、スーパーミル、ニーダーなどを用いて調製できる。なお、セラミックス粉粒体の混合分散において、前記感光性樹脂組成物は、通常、水性溶媒又は有機溶媒とともに用いられる。混合物は、通常、気泡を除去するため減圧脱泡などにより脱泡処理してもよい。本発明の感光性樹脂組成物、特に前記高分子結合剤は、セラミックス粉粒体の分散性が高いので、表面が平滑で均質な予備成形体を形成できる。

【0038】セラミックス粉粒体と感光性樹脂組成物との混合物の粘度は、セラミック成形体の用途や形態などに応じて選択でき、前記のようなスラリーの他、粘土状であってもよい。得られた混合物は慣用の方法で予備成形できる。例えば、セラミック基板を得る場合、予備成形体としてのグリーンシートは、ドクターブレード法などの慣用の方法で前記セラミックススラリーをベース

（キャリア基材など）に塗布し、乾燥することにより形成できる。また、立体形状の予備成形体は、例えば、加圧成形などを利用して成形し、乾燥することにより形成できる。前記ベースとしては、種々の基材、例えば、ステンレスベルト、ポリマーフィルムやシート（オレフィン系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系フィルムやシートなど）などが利用でき、これらのベースの表面には、予備成形体との離型性を向上させるため、シリコンなどをコートしてもよい。

【0039】乾燥により得られた予備成形体は、必要によりベースから剥離した後、所定のパターンを露光して現像することにより、露光パターンに対応する微細パターンを形成できる。露光は、感光性樹脂組成物の感光波長に応じて、適当な光源を用いて行うことができる。露光には、種々の活性光線、例えば、紫外線、X線、レーザー光線（エキシマレーザー）などが利用できる。パターン露光は、通常、所定のパターンが形成されたマスクを通じて行われ、露光に伴って予備成形体には潜像パターン（ネガ型潜像パターン）が形成される。

【0040】現像は、高分子結合剤の溶解特性に応じて、慣用の現像剤、例えば、水現像液、アルカリ現像液、有機現像液（有機溶媒）などが利用できる。現像剤としては、通常、アルカリ現像液が使用される。この現像により、前記露光パターンに対応するパターンを形成できる。パターンの種類は特に制限されず、ラインパターンなどの線画、模様、図形などであってもよい。本発明では、露光、現像というリソグラフィ技術を利用しているため、微細パターンや模様、例えば、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度のパターンを容易に形成できるだけでなく、広い面積の凹凸部や凹凸模様も形成できる。

【0041】予備成形体は、必要によりベースから剥離し、焼成することにより微細加工が施されたセラミック成形体を得ることができる。焼成温度は、セラミックス粉粒体などの種類に応じて、例えば、 $500 \sim 2500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $700 \sim 2200^\circ\text{C}$ 程度の範囲から選択できる。

【0042】このようにして得られたセラミック成形体は、種々の用途、例えば、電子部品のセラミック基板（回路基板、圧電基板、センサー基板など）、装飾用セラミックなどに利用できる。

【0043】

【発明の効果】本発明では、高分子結合剤、光重合性化

合物および光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物をバインダーとして利用するので、パターン露光および現像と焼成により、セラミック成形品を効率よくしかも高精度に微細加工できる。また、露光及び現像により有効かつ効率よくセラミック成形品を微細加工できる。

#### 【0044】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明をこれらの実施例に限定されるものではない。

【0045】〔合成例1〕攪拌機、温度計、還流コンデンサを備えた反応容器（容積300ml）に、イソボルニルメタクリレート75重量部、メタクリル酸25重量部、アゾイソブチロニトリル1重量部、カルビトールアセテート200重量部を仕込み、窒素気流下、80℃で10時間反応させ、高分子結合剤を得た（重量平均分子量55,000、固形分33重量％、酸価54.4）。

【0046】〔合成例2〕イソボルニルメタクリレートに代えてメチルメタクリレートを用いるとともに、カルビトールアセテートに代えてメチルエチルケトンを用いる以外、合成例1と同様にして高分子結合剤を得た（重量平均分子量45,000、固形分33重量％、酸価54.5）。

【0047】〔合成例3〕イソボルニルメタクリレート75重量部に代えて、ベンジルメタクリレート65重量部およびメチルグリシジルメタクリレート10重量部を用いるとともに、カルビトールアセテートに代えて1-メトキシ-2-プロパノールを用いる以外、合成例1と同様にして高分子結合剤を得た（重量平均分子量70,000、固形分33重量％、酸価54.5）。

【0048】〔合成例4〕攪拌機、温度計、還流コンデンサを備えた反応容器（容積300ml）に、イソボルニルメタクリレート72.5重量部、メタクリル酸22.5重量部、アゾイソブチロニトリル1重量部、カルビトールアセテート200重量部を仕込み、窒素気流下、80℃で10時間反応させた。次いで、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート5重量部、トリフェニルホスフィン0.5重量部およびハイドロキノン0.8重量部を添加し、110℃で6時間攪拌し、エポキシ基を完全に反応させ、高分子結合剤を得た（重量平均分子量60,000、固形分33重量％、酸価44.1）。

【0049】〔合成例5〕メタクリル酸に代えて2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸を用いる以外、合成例1と同様にして高分子結合剤を得た（重量平均分子量

65,000、固形分33重量％、酸価20.3）。

#### 【0050】実施例1～5

実施例では下記の材料を用いた。

【0051】（A）高分子結合剤：合成例1～5で得られた高分子結合剤

（B）光重合性化合物：

（B1）：ペンタエリスリトールトリアクリレート

（B2）：トリメチロールプロパントリアクリレート

（C）光重合開始剤：

（C1）：2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルホリノ-1-プロパノン

（C2）：2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタン-1-オン

（D）セラミックス粉末：純度96重量％アルミナ（焼結剤CaO、MgO 4重量％含有）

合成例1～5で得られた高分子結合剤と、光重合性化合物と、光重合開始剤と、セラミック粉末とを、表1に示す割合で混合し、ミルを用いて十分に混合分散させた。得られたセラミックス含有感光性樹脂組成物を、シリコーンコーティングされたポリエステルフィルムにドクターブレードを用いて40μmの厚みに塗布した。80℃で5分間乾燥させ、フィルムから剥離することにより感光性グリーンシート（生シート）を得た。この感光性グリーンシートに、80μmライン/80μmスペースのマスクを介して紫外線で露光し、アルカリ現像液で現像したところ、いずれも露光部にカケ、はがれがなく、未露光部には、残滓のない良好なパターンを形成できた。また、成形性、柔軟性および表面状態を下記の基準で評価したところ、表に示す結果を得た。

#### 【0052】成形性：

○：フィルムから容易に剥離し、ひび割れのないシートが得られる

×：ひび割れが生じ、シートを形成できない

柔軟性：

○：生シートを丸棒（5mmφ）に巻くことができる

△：生シートを丸棒（5mmφ）に巻くことができるが、ひび割れが生じる

×：生シートを丸棒（5mmφ）に巻くことができない

表面状態：

○：平滑で凝集物がない

×：凝集物が認められ平滑性に劣る

#### 【0053】

#### 【表1】



表

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
高分子結合剤	種類	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5
	使用量	15	15	15	15	15
光重合性化合物	種類	B1	B1	B2	B2	B1
	使用量	3	3	3	2	3
光重合開始剤	種類	C1	C2	C2	C2	C1
	使用量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
セラミックス粉末	使用量	162	162	162	162	162
成形性		○	○	○	○	○
柔軟性		○	△	○	○	○
表面状態		○	○	○	○	○

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

C 0 8 L 51/00

C 0 8 L 55/00

55/00

G 0 3 F 7/027

5 0 2

G 0 3 F 7/027

5 0 2

5 1 1

5 1 1

7/033

7/033

C 0 4 B 35/64

Z

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AB15 AB17 AB20  
AC01 AC04 AC05 AC08 AD01  
BC42 BC43 BC52 CA00 CB13  
CB14 CB30 CB42 CB51 CC08  
FA39  
4J002 BC04W BF01W BF02W BG01W  
BG03W BG07W BG10W BG13W  
BH01W BH02W CD19W CH05W  
CH05X DA028 DA038 DE078  
DE098 DE108 DE118 DE138  
DE148 DE188 DF018 DH058  
DJ008 DJ018 DJ038 DJ048  
DK008 DM008 ED087 EE037  
EE047 EE057 EH076 EH156  
EN096 EN097 EP016 EU026  
EU057 EU117 EU187 EU196  
EU236 EV037 EV217 EV317  
EW147 FD020 FD050 FD070  
FD146 FD157 FD20X FD310  
GL00 GQ00  
4J026 AA17 AA19 AA37 AA38 AA43  
AA45 AA47 AA48 AA49 AA50  
AA53 AA54 AA55 AA62 AA76  
AC22 AC23 AC24 AC26 AC33  
AC36 BA27 BA28 BA29 BA30  
BA32 BA39 BA40 BA41 BA50  
BB01 BB02 CA02 DA02 DA03  
DA04 DA05 DA08 DA10 DA12  
DA15 DB08 DB09 DB11 DB29  
DB30 DB36 GA07  
4J027 AA01 AA08 AB03 AB10 AB28  
AC03 AC04 AE02 AJ04 AJ05  
AJ08 BA07 BA08 BA09 BA11  
BA13 BA14 BA15 BA16 BA19  
BA20 BA21 BA23 BA24 BA26  
BA27 BA28 BA29 CA12 CA14  
CA15 CA18 CA36 CB07 CB10  
CC05 CC07 CC08 CD01